

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 052 719
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81107805.4

(22) Anmeldetag: 01.10.81

(51) Int. Cl.³: **B 01 D 13/00**
B 01 D 31/00, B 01 J 23/90
C 07 H 9/04

(30) Priorität: 29.10.80 DE 3040631

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.82 Patentblatt 82/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter
Haftung
Frankfurter Strasse 250
D-6100 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: Wintermeyer, Willi, Dr.
Gartenstrasse 4
D-6104 Seeheim-Jugenheim 2(DE)

(72) Erfinder: Wittmann, Rolf, Dr.
Tannenstrasse 6
D-6109 Mühlthal 2(DE)

(72) Erfinder: Butzke, Jürgen
Waldstrasse 48
D-6110 Dieburg(DE)

(54) Verfahren zur Abtrennung von Metallkatalysatoren und Verwendung von Membrantrennvorrichtungen.

(57) Feste Metallkatalysatoren werden aus Reaktionsmischungen abgetrennt durch Querstromfiltration unter Verwendung von Membrantrennvorrichtungen, wobei das den Metallkatalysator enthaltende Retentat im Kreislauf gepumpt wird mit einer solchen Strömungsgeschwindigkeit längs der Membranfläche, daß sich eine Strömung entsprechend einer Reynolds-Zahl von mindestens 1000 ergibt, und wobei in weitgehend regelmäßigen Zeitabständen der Differenzdruck zwischen Permeat- und Retentat-Raum kurzzeitig umgekehrt wird.

EP 0 052 719 A1

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
6100 Darmstadt

Verfahren zur Abtrennung von Metallkatalysatoren und Verwendung von Membrantrennvorrichtungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von
5 Metallkatalysatoren aus Reaktionslösungen.

Viele Metalle, sei es in metallischer Form oder in Form
von Verbindungen, finden Anwendung als Katalysatoren bei
zahlreichen chemischen Verfahren. Da die katalysierte
Reaktion in der Regel an der Oberfläche des Katalysators
10 stattfindet, spielt für die Wirksamkeit des Katalysators
seine Struktur eine wesentliche Rolle. Die als Katalysatoren
eingesetzten Metalle stellen oft einen erheblichen Wert dar
und dürfen darüberhinaus aus Gründen des Umweltschutzes
auf keinen Fall in die Abwässer gelangen. Es ist
15 daher zwingend notwendig, die Katalysatoren quantitativ
aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

Die bisher übliche Abtrennung von Katalysatoren wurde über entsprechende Trennvorrichtungen durch Filtration, Sedimentation oder mit Hilfe von Separatoren als sogenannte "dead end"-Filtration ausgeführt; d.h. der Katalysator wurde zu einem Filterkuchen komprimiert und in weitgehend trockener Form gewonnen. Dieses Verfahren hat jedoch eine Reihe von Nachteilen. Zum einen lassen sich gelartige schwerfiltrierbare Katalysatoren wie z.B. Nickelhydroxidschlämme nur mit Hilfe von Filterhilfsmitteln filtrieren. Dabei gelangen jedoch Fremdstoffe in den Katalysator, der aus diesem Grund nicht direkt wieder verwendet werden kann, sondern in oft umständlichen Verfahren regeneriert werden muß. Zum anderen wird durch das Zusammenpressen als Filterkuchen oft die Struktur des in sehr feiner Verteilung vorliegenden Katalysators zerstört, so daß ebenfalls vor der Wiederverwendung eine Regenerierung notwendig ist.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, bei dem Katalysatoren aus einem beliebigen Reaktionsgemisch abgetrennt werden können und wobei die Katalysatoren in einer Form gewonnen werden, in der sie unmittelbar und mit voller Wirksamkeit wieder zur Katalyse verwendet werden können.

Es wurde nun gefunden, daß es mit Hilfe von Membrantrennverfahren durch eine Querstromfiltration möglich ist, die Katalysatoren in ihrer aktiven Struktur aus dem jeweiligen Reaktionsgemisch zu gewinnen, wobei auf den Einsatz von Filterhilfsmitteln verzichtet werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Abtrennung von festen Metallkatalysatoren aus Reaktionsgemischen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Querstromfiltration unter Verwendung von Membranentrennvorrichtungen durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Querstromfiltration mit Membrantrennvorrichtungen zur Abtrennung von festen Metallkatalysatoren aus Reaktionslösungen.

- 10 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen insbesondere darin, daß der in Form einer konzentrierten Suspension zurückgewonnene Katalysator unmittelbar ohne aufwendige Regenerierung wieder eingesetzt werden kann und dabei eine unverminderte Aktivität zeigt.
- 15 Das Verfahren ist dabei anwendbar auf alle Arten von Katalysatoren, die in fester Form eingesetzt werden, wie z. B. Hydrierkatalysatoren, Oxidations- oder Reaktionskatalysatoren. Beispielhaft können genannt werden Palladium auf Kohle, Platinoxid, Raney-Nickel, Nickel-
- 20 hydroxid. Insbesondere bei der Abtrennung der gelartigen Nickelhydroxidschlämme, die z. B. als Katalysatoren bei der Oxidation von Diacetonsorbose großtechnisch eingesetzt werden, stellt das erfindungsgemäße Verfahren einen erheblichen technischen Fortschritt dar.
- 25 Im Prinzip können alle Membrantrennverfahren wie umgekehrte Osmose, Elektrodialyse, Ultrafiltration und Mikrofiltration eingesetzt werden. In Anlagen für umgekehrte Osmose, Elektrodialyse und Ultrafiltration können auch Katalysatorsuspensionen getrennt werden, deren Partikelgröße unterhalb der Porendurchmesser von Mikro-
- 30 trationsmembranen liegt, wobei die Elektro-

dialyse bevorzugt zur Abtrennung niedermolekularer, ionischer Stoffe aus Katalysatorsuspensionen mit nichtionischen Stoffen verwendet wird. In diesen Anlagen werden in der Regel Membranen aus Polyethylen, Polypropylen, 5 Polyamid, Zelluloseestern, Polysulfonen, Polyacrylaten oder Polyimiden verwendet. Mit diesen Membranen können auch feinstdisperse Katalysatoren abgetrennt werden, die Permeatleistung dieser Membranen beträgt jedoch nur etwa 1/10 der Leistung von Mikrofiltrationsmembranen. 10 Daher wird, soweit möglich, die Mikrofiltration wegen der leichten und schnellen Trennung bei relativ niedrigen Drucken bevorzugt.

In Mikrofiltrationsanlagen können alle üblichen Mikrofiltrationsmembranen verwendet werden, die in der 15 Regel Porendurchmesser von etwa 0,01 - 50 μ m besitzen und meist aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid gefertigt sind.

Zur Durchführung des Verfahrens werden die üblichen Vorrichtungen verwendet. Für die Elektrodialyse sind dies 20 in der Regel nach dem Filterpressenprinzip aufgebaute sogenannte Stapelzellen, in denen alternierend Anionen- und Kationenaustauschermembranen angeordnet sind. Die Membranen für umgekehrte Osmose, Ultrafiltration und Mikrofiltration können ebenfalls in Filterpressenbauweise 25 angeordnet sein. In der Regel verwendet man die Membranen jedoch in Form von Hohlfasern oder Schläuchen mit Innendurchmessern von etwa 0,3 - 30 mm, die in einer Vielzahl zu einem Modul zusammengefaßt sind und auf diese Weise auf engem Raum eine sehr große Membranfläche zur Ver- 30 fügung stellen.

Die Anlagen werden in jedem Fall mit zumindest einem Retentatkreislauf und wahlweise einem Permeatkreislauf gefahren, zwischen denen je nach Art der verwendeten

Membran ein Differenzdruck von etwa 0,5 - 100 bar besteht. Bei den vorzugsweise verwendeten Mikrofiltrationsmembranen reicht bereits eine Druckdifferenz von etwa 0,5 - 2 bar aus. Dabei stellen sich Permeatleistungen von etwa 100 bis
5 etwa 1500 Liter pro m^2 Membranfläche und pro Stunde ein.

Um die Viskosität der im Kreislauf geführten Lösungen bzw. Suspensionen zu verringern, wird vorzugsweise, sofern das Produkt und die Membran es zulässt, bei erhöhter Temperatur gearbeitet.

- 10 Wesentlich für eine hohe und gleichmäßige Permeatleistung ist neben der Druckdifferenz zwischen Permeat- und Retentatraum eine hohe Strömungsgeschwindigkeit der Suspension auf der Retentatseite parallel zur Membranfläche. Durch die starke Strömung sollen die von der Membran zurückge-
15 haltenen Feststoffanteile von der Membranoberfläche weggespült werden. Die bei diesem Querstromverfahren verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten sollten so hoch sein, daß eine Strömung mit einer Reynolds-Zahl von mindestens 1000 entsteht. Bei einer angenommenen Viskosität der
20 Suspension von etwa 1,5 mPas und einem Schlauchdurchmesser von etwa 6 mm entspricht das einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,25 m/sec. Bei anderen Viskositäten und anderen Hohlfaserdurchmessern ergeben sich selbstverständlich andere Strömungsgeschwindigkeiten. Bevorzugt wird eine
25 Strömung mit einer Reynolds-Zahl von etwa 2000 - 20000 eingestellt.

- Trotz dieser starken Strömung längs der Membranoberfläche kann es, insbesondere bei sehr feinteiligen
30 Suspensionen, zu einem teilweisen Verstopfen der Membranporen kommen, wodurch die Permeatleistung absinkt. Es hat sich deshalb als vorteilhaft erwiesen, in weitgehend regelmäßigen Abständen, z.B. nach etwa

1 - 5 Minuten Filtrationszeit, den Differenzdruck zwischen Permeat- und Retentatraum für kurze Zeit, z.B. 1 - 5 sec., umzukehren, so daß durch den nun umgekehrten Fluß des Permeats zurück ins Retentat die Membranporen freigespült werden. Auf diese Weise ist während der gesamten Abtrennung eine weitgehend konstante und hohe Permeatleistung zu erzielen.

Die Abtrennung kann diskontinuierlich chargenweise durchgeführt werden. Durch kaskadenförmiges Hintereinanderschalten mehrerer Anlagen ist jedoch auch eine kontinuierliche Fahrweise möglich. Gegen Ende der Abtrennung, wenn der Feststoffgehalt der Retentatsuspension stark ansteigt, kann das Retentat mit Lösungsmittel, in der Regel Wasser, verdünnt werden, um die Pumpfähigkeit der Mischung zu erhalten. Dabei wird der Katalysator ausgewaschen und kann in reiner Form entnommen werden.

Die Abtrennung der Katalysatoren kann aus wässrigen Lösungen oder auch aus Lösungen organischer Lösungsmittel erfolgen. Gegebenenfalls muß die verwendete Membran durch eine schrittweise Umstellung auf das jeweils verwendete Lösungsmittel eingestellt werden. Diese Umstellung von Membranen ist bekannt und z.B. in der DOS 29 46 067 beschrieben.

Nach Beendigung der Abtrennung kann die konzentrierte Katalysatorsuspension entnommen und direkt wieder in die zu katalysierende Reaktion eingesetzt werden. Durch die Erfindung steht damit ein wertvolles Verfahren zur Abtrennung und Wiedergewinnung von vollaktiven Metallkatalysatoren zur Verfügung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Mit gleich gutem Erfolg wie in den Beispielen angeführt, lassen sich auch andere Reaktionslösungen aufarbeiten.

5 Beispiel 1:

- Über einen Mikrofiltrations-Schlauchmodul (Polypropylen-schläuche mit 6 mm Innendurchmesser, mittlerer Porendurchmesser etwa $0,2 \mu\text{m}$, $0,66 \text{ m}^2$ effektive Filterfläche) werden 1000 l einer wässrig alkalischen Suspension, die
- 10 0,3 kg Nickelhydroxidkatalysator enthält (Reaktionslösung aus der Oxidation von Diaceton sorbose zu Diacetonketogulonsäure) im Kreislauf gepumpt. Bei einem Eingangsdruck von 1,4 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit längs der Membranfläche von 2,5 m/sec. (Reynolds-Zahl etwa 3000)
- 15 beträgt die Permeatleistung zu Beginn etwa $750 \text{ l/h} \cdot \text{m}^2$. Im Verlauf der Filtration sinkt die Permeatleistung ab, sie wird jedoch durch kurzzeitiges (ca. 2 sec.) Rückspülen von Permeat in Abständen von etwa 2 min. insgesamt auf hohem Niveau gehalten. Nach einer Filtrations-
- 20 zeit von 2,5 Std. ist die Suspension auf ca. 10 l eingengt, was einer durchschnittlichen Permeatleistung von $624 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ entspricht. Nach Zugabe von 50 l Wasser wird die Suspension erneut auf ca. 7 - 10 l konzentriert. Nach der Bestimmung des Nickelgehaltes nach üblichen
- 25 Methoden kann die Suspension erneut zur nächsten Reaktion eingesetzt werden. Auch bei wiederholter Rückgewinnung des Katalysators und erneutem Einsatz ohne Regenerierung wird kein Nachlassen der Katalysatoraktivität festgestellt.

Beispiel 2:

70 l einer methanolisch/wässrigen Hydrierlösung einer aromatischen Nitroverbindung mit einem Gehalt von 0,36 kg Pd/Kohle (5 % Pd) wird bei 30 °C, einem Eingangsdruck von 1,0 bar und einem Ausgangsdruck von 0,3 bar über einen Hohlfasermodule (63 Polypropylenfäden mit 1,5 mm Durchmesser und 230 mm Länge, einem mittleren Porendurchmesser von 0,2 µm und einer effektiven Filterfläche von 0,068 m²) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 m/sec. (Reynolds-Zahl etwa 3000) im Kreislauf gepumpt. Die Permeatleistung liegt bei 1470 l/m² . h. Gegen Ende der Abtrennung wird das Retentat mit 10 l Methanol/Wasser verdünnt und erneut auf ca. 2 l eingeeengt. Die so erhaltene Pd/Kohle-Suspension kann direkt zur nächsten Hydrierung eingesetzt werden.

Beispiel 3:

60 kg einer schwefelsauren Hydrierlösung einer aromatischen Nitroverbindung mit einem Gehalt von 0,9 kg Pd/Kohle (5 % Pd) wird bei 30 - 35 °C, einem Eingangsdruck von 1,0 bar und einem Ausgangsdruck von 0,3 bar über einen Hohlfasermodule wie in Beispiel 2 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,8 m/sec. (Reynolds-Zahl etwa 1500) im Kreislauf gepumpt. Die Permeatleistung wird durch regelmäßiges Gegenspülen (2 sec.) auf einem hohen Niveau gehalten und beträgt im Durchschnitt 353 l/m² . h. Nachdem die Suspension auf ca. 5 kg eingeeengt ist, wird 3-mal mit jeweils 5 l Wasser versetzt und jeweils wieder auf ca. 5 kg eingeeengt. Die so erhaltene Pd/Kohle-Suspension kann unmittelbar zur nächsten Hydrierung eingesetzt werden.

Beispiel 4:

Über einen Schlauchmodul (65 Polypropylenschläuche mit 6 mm Durchmesser, 500 mm Länge, einem mittleren Porendurchmesser von 0,2 μ m und einer effektiven Filterfläche von 0,33 m²) werden bei 40 °C, einem Eingangsdruck von 1,5 bar und einem Ausgangsdruck von 1,4 bar 136 kg einer hochviskosen Zuckerhydrierlösung (η = 14 mPas), die ca. 2 kg Raney-Nickel enthält, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 m/sec. (Reynolds-Zahl etwa 1000) im Kreislauf gepumpt. Die Anfangspermeatleistung von etwa 80 l/m² . h geht rasch auf 36 l/m² . h zurück, so daß jeweils nach etwa 1,5 min. für 2 sec. eine Gegenspülung geschaltet wird. Gegen Ende der Abtrennung wird mehrmals Wasser zugegeben und erneut konzentriert. Die so gewonnene Katalysatorsuspension kann unmittelbar bei der nächsten Hydrierung eingesetzt werden.

Beispiel 5:

Über einen Ultrafiltrations-Schlauchmodul mit 16 hintereinandergeschalteten Rohren aus Polysulfon (Innendurchmesser 11 mm, Membranfläche 0,76 m²) mit einem Molekulartrennschnitt von etwa 20000 wird bei 35 °C eine schwefelsaure Hydrierlösung einer aromatischen Nitroverbindung mit feinstverteiltem Pd-Katalysator filtriert. Der Eingangsdruck beträgt 7 bar, der Ausgangsdruck 4 bar. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 m/sec und einer Viskosität von 1,5 mPas ergibt sich eine Reynoldszahl von etwa 15000. Die Filtrationsleistung beträgt anfangs 38 l/h und geht nach 4 Stdn. auf etwa 23 l/h zurück. Nach Entleeren des Konzentrats kann der Katalysator erneut eingesetzt werden.

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
6100 Darmstadt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von festen Metallkatalysatoren aus Reaktionsmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß es als Querstromfiltration unter Verwendung von Membrantrennvorrichtungen durchgeführt wird, wobei das den Metallkatalysator enthaltende Retentat im Kreislauf gepumpt wird mit einer solchen Strömungsgeschwindigkeit längs der Membranfläche, daß sich eine Strömung entsprechend einer Reynolds-Zahl von mindestens 1000 ergibt, und wobei in weitgehend regelmäßigen Zeitabständen der Differenzdruck zwischen Permeat- und Retentat-Raum kurzzeitig umgekehrt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Rohr- oder Platten-Module verwendet werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ohne Regenerierung wieder verwendet wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abtrennung ein Mikrofiltrationsmodul verwendet wird.
5. Verwendung einer Querstromfiltration mit Membrantrennvorrichtungen zur Abtrennung von festen Metallkatalysatoren aus Reaktionslösungen.
- 10 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Edelmetallkatalysatoren aus Hydrier- und Oxidationslösungen abgetrennt werden.
- 15 7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß gelartige Nickelhydroxidschlämme bei der Oxidation von Diacetonsorbose abgetrennt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0052719

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 7805

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
Y	CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, Band 58, Nr. 42, 20. Oktober, 1980, Easton, Pennsylvania, (US) "Microfiltration system avoids clogged filters" Seiten 38-39 * Insgesamt *	1,2,4	
Y	CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, Band 64, Nr. 12, Dezember 1968, New York (US) A.S. MICHAELS et al.: "New separa- tion technique for the CPI" Seiten 31-43 * Seite 36, Spalte 3, Zeile 34 - Seite 36, Spalte 1, Zeile 39, Seite 37, Spalte 3, Zeile 42 - Seite 38, Spalte 1, Zeile 16, Seite 42, Spalte 1, Zeilen 6-13; Seite 43, Spalte 1, Zeilen 9-23; Figuren 9, 10 *	1,2,3, 5	
A	FR - A - 2 228 518 (UNION CARBIDE CORP.) * Patentanspruch 1; Figur 1; Seite 1,2 8, Zeilen 26-31, Seite 13, Zeile 27 - Seite 14, Zeile 4; Seite 17, Zeile 38 - Seite 18, Zeile 8 * & DE - A - 2 422 777	1,2	
A	INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMIS- TRY; PROCESS DESIGN AND DEVELOP- MENT, Band 9, Nr. 4, Oktober 1970, Washington D.C. (US)	./.	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) B 01 D 13/00 31/00 B 01 J 23/90 C 07 H 9/04 KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde lie- gende Theorien oder Grund- sätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen ange- führtes Dokument & Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-03-1982	HOORNAERT	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0052719

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 7805

- 2 -

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der wesentlichen Teile	Betrifft Anspruch	
	J.A. DAHLHEIMER et al.: "Hyper-filtration, Application of woven fiber hoses to hyperfiltration of salts and crossflow filtration of suspended solids" Seiten 566-569 * Insgesamt *	1,2,4	
	--		
A	CHEMISTRY AND INDUSTRY, 7.März, 1970, Letchworth (UK) P.S. HARRISON : "Some applications of reverse osmosis under consideration for industrial use" Seiten 325-328 * Seite 328, Spalte 2, Zeilen 3-10 *	1,3,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	--		
A	INDUSTRIAL WATER ENGINEERING, Juni-Juli, 1971, M.C. PORTER et al.: "Byproduct recovery by ultrafiltration" Seiten 18-24 * Seite 23: "Recovery of colloidal metal oxides" *	1,7	
	--		
A	<u>GB - A - 1 453 504</u> (MONSANTO COMP.) * Insgesamt *	1,5,6	
	--		
A	<u>US - A - 3 433 358</u> (H. HERZOG) * Insgesamt * & DE - A - 1 272 292	1,5,6	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.